

(9)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-011898

(43)Date of publication of application : 21.01.1994

(51)Int.Cl. G03G 9/09

G03G 9/08

G03G 9/087

(21)Application number : 04-191288

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 26.06.1992

(72)Inventor : KASUYA TAKASHIGE
NAKAMURA TATSUYA
CHIBA TATSUHIKO
KANBAYASHI MAKOTO
INABA KOJI(54) FULL COLOR TONER KIT AND ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPING
COLOR TONER

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a full color toner kit capable of providing a full color image excellent in color reproducibility even in any environment and to provide an electrostatic charge image developing color toner capable of fixing at a low temp., excellent in releasing property and exhibiting stable and high developing property.

CONSTITUTION: The full color toner kit is $\leq 0.5\text{eV}$ in the difference of work function of each of at least Magenta toner, cyan toner, yellow toner and black toner. The activation energy (ΔE) of fluidity of a binder resin component is 30-45kcal/mol, a low m.p. wax having 50-110° C melting point (m.p.) and 40-60cal/g heat of melting (ΔH) is contained by 5-50wt.% as the releasing agent and the content of an organic solvent and/or polymerizable monomer is $\leq 1000\text{ppm}$.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 12.12.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2954786

[Date of registration] 16.07.1999

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

ット密度の比に対応するトナー画像の階調性が得られないという問題がある。更に、画質を向上させるために、ドットサイズを小さくして解像度を向上させる場合には、微少なドットから形成される階調の再現性が更に困難になり、解像度及び特にハイライト部の階調性の悪いシャープネスに欠けた画像となる傾向がある。

【0003】これに対し、これまでに画質をよくするという目的のために、いくつかの現象が提案されている。トナーの小粒径化もその一環であり、例えば、特開第6-2-157051号公報には、体積平均粒径が1〜9 μ mのカラートナーを使用することが提案されている。しかし、トナーの体積平均粒径を小さくした場合は、トナーの凝集性が大きくなる為、従来多く用いられていたトナーとキャリアを混合するいわゆる2成分現像剤においては、凝集したトナーの中にはキャリアと十分接触することが出来ず所望の帯電量が得られないものがある為、帯電量分布がブロードになり、かぶりや散粒の原因となる。又、トナーを小粒径化した場合、トナーの比表面積が増加する為、単位質量当りの帯電量、ファンデルワールス力等が大きくなる。このためトナーと現像剤相持界面との付着力が強くなり、チャージアップを起こして現像剤相持界面を汚染する。このため現像剤相持界面と充分接触できないトナーが、所望の帯電量を得ることが出来ず、かぶりを引き起こす。更に、凝集性を低下させるためには流動性付与剤を添加する方法もあるが、流動性付与剤を多量に添加することは、環境安定性に悪影響を与えるため好ましくない。

【0004】次に、従来も行われているフルカラー画像を形成する為の一般的な画像形成方法について説明すると、まず、感光体ドラムの感光体を一次帯電器によって均一に帯電し、原稿のメゼンダ画像信号にて変調されたレーザ光により画像露光を行い、感光ドラム上に静電潜像を形成する。次に、メゼンダトナーを保持するメゼンダ現像器により静電潜像の現像を行い、感光ドラムに現像されたメゼンダトナー画像を形成した後、鼓マゼンダトナー画像を転写帯電器により、搬送されてきた転写材に転写する。一方、静電増幅器により除電され、クリーニング手段によってクリーニングされた後、再び一次帯電器によって帯電し、上記したと同様にしてシアントナー画像を感光体ドラムに形成し、続いて上記のメゼンダトナー画像が転写されている転写材へシアントナー画像の転写を行う。更に、イエロー色及びブラック色と順次上記と同様に行って、4色のトナー画像を転写材に転写する。従って、いかなる環境下においても再現性よくフルカラー画像を得る場合には、各色トナーの帯電物性に

【0005】又、上記の様にして得られた4色のトナー画像を有する転写材は、定着ローラーにより加圧、加圧あるいは溶剤蒸気等を用いて転写材等に定着され、複

【特許請求の範囲】
【請求項1】 少なくともメゼンダトナー、シアントナー、イエロートナー及びブラックトナーを有するフルカラー画像形成用トナーキットにおいて、各色トナーの仕舞隠蔽率が0.5eV以下であることを特徴とするフルカラートナーキット。

【請求項2】 フルカラートナーが、懸濁重合法によって直接得られた実質的球形粒子である請求項1に記載のフルカラートナーキット。

【請求項3】 融点30〜110℃の低融点ワックスを5〜50wt%含有し、且つ有機溶剤及び/又は重合性単量体含有量が1000ppm以下である請求項1又は請求項2に記載のフルカラートナーキット。

【請求項4】 少なくともバインダー樹脂、着色剤及び顔料剤を有し、水性懸濁液中で懸濁重合法により製造された静電荷現像用カラートナーにおいて、バインダー樹脂成分の流動的活性化エネルギー(ΔE)が30〜45Kcal/molの範囲であり、且つ顔料剤として、融点(mp)が50〜110℃、融解熱量(ΔH)が40〜60cal/gである低融点ワックスを5〜50wt%含有し、且つ有機溶剤及び/又は重合性単量体含有量が1000ppm以下であることを特徴とする静電荷現像用カラートナー。

【発明の詳細な説明】
【0001】
【産業上の利用分野】 本発明は、電子写真法式によるフルカラー画像形成に用いられるフルカラートナーキット

ト、及び静電荷増幅を顕像する方法に用いられる、特に低温安定性に優れた静電荷現像用カラートナーに関する。

【0002】
【従来の技術】 電子写真用フルカラートナーは、基本的にはイエロートナー、メゼンダトナー、シアントナー及びブラックトナーとを組み合わせたものであり、特開第49-46951号公報、同50-776号公報、同53-47147号公報、同53-47175号公報、同53-47176号公報等に記載されている。更に近年、電子写真用フルカラー複写機等の画像形成装置が広く普及するに従い、その用途も多種多様に拡がり、その画像品質への要求も厳しくなっている。即ち、一般の写真、カテゴリー又は地図の知見画像の複写では、微細な部分に至るまで、つおれたり、とざたりすることなく、極めて微細且つ忠実に再現することが求められている。また、最近デジタル画像形成装置を用いた電子写真用フルカラー複写機の知見画像形成装置では、画像は一定電位のドットが集まって形成されており、ベタ部、ハーフトーン部およびライト部はドット密度を変えることによって表現されている。ところがドットに忠実にトナー粒子がのらず、ドットからトナー粒子がはみ出した状態では、デジタル画像の黒部と白部のド

(19)日本特許庁 (JP) (12) 公開特許公報 (A) (11)特許出願公開番号
特開平6-11898
(43)公開日 平成6年(1994)11月21日

(51)Int.Cl. G 03 C	発明の名称	発明の要約	発明の要約
9/09 9/08 9/087	フルカラートナーキット及び静電荷現像用カラートナー	フルカラートナーキット及び静電荷現像用カラートナー	フルカラートナーキット及び静電荷現像用カラートナー
G 03 C 9/08 3 6 1 3 6 5	請求項の範囲 (全 14 頁) 最終頁に続く	請求項の範囲 (全 14 頁) 最終頁に続く	請求項の範囲 (全 14 頁) 最終頁に続く
(21)出願番号 特開平4-191288	(71)出願人 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号	(71)出願人 000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号	(71)出願人 000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(22)出願日 平成4年(1992)6月28日	(72)発明者 稲谷 貴重 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内 中村 建雄 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内 千鶴 建彦 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内 (74)代理人 弁理士 吉田 剛広	(72)発明者 稲谷 貴重 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内 中村 建雄 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内 千鶴 建彦 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内 (74)代理人 弁理士 吉田 剛広	(72)発明者 稲谷 貴重 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内 中村 建雄 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内 千鶴 建彦 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内 (74)代理人 弁理士 吉田 剛広

【0003】
【目的】 いかなる環境においても色再現性に優れたフルカラー画像を提供し得るフルカラートナーキットを提供すること。又、低温で定着し、顔料剤に優れた、安定して高い現像性を示す静電荷現像用カラートナーを提供すること。
【構成】 第一の発明は、少なくともメゼンダトナー、シアントナー、イエロートナー及びブラックトナーの各色トナーの仕舞隠蔽率が0.5eV以下であることを特徴とするフルカラートナーキットであり、第二の発明は、バインダー樹脂成分の流動的活性化エネルギー(ΔE)が30〜45Kcal/molの範囲であり、且つ顔料剤として、融点(mp)が50〜110℃、融解熱量(ΔH)が40〜60cal/gである低融点ワックスを5〜50wt%含有し、且つ有機溶剤及び/又は重合性単量体含有量が1000ppm以下であることを特徴とする静電荷現像用カラートナー。

法トナーには、重合性単量体及び着色剤（更に必要に應じて、重合開始剤、架橋剤、荷電制御剤及びその他の添加剤）を均一に溶解させた分散液を分散せしめて、単量体組成物とした。この単量体組成物を分散せしめて安定剤を含む重現物（例えば水相）中に適当な攪拌機を用いて分散し、同時に重合反応を行って、所望の粘度を有するトナー粒子としたものである。即ち、この懸濁重合法では、水という極性の大きな分散媒中に含まれる成分のうち、極性を有する成分は水相との界面である界面層に存在し易く、一方、非極性の成分は被覆層には存在しないという、いわゆる擬イオン性構造をとる。そこで、この製法上の特徴を活用すれば、粉砕法等の他の製造法では使用することのできない低融点のワックスをトナー中に含有させることが可能となる。

【10009】懸濁重合法によるトナーは、以上の様な熱点のフワックスの内包化により、南プロセキング性と低温定着とにより相反する性質を両立することが可能である。即ち、低温定着フワックス中に内包化されている。南プロセキング性能を低下させることにより、一方、低温で溶融し得るフワックスの存在によりトナー中の懸濁性が向上し、その結果、低温定着が可能となる。また更に好ましいことには、定着時に溶融したフワックスが糊型剤としても働き、定着ローラーにオイルラップ等の糊型剤を塗布することなく、高温オフセットを防止することが可能となる。しかしながら、近年のフルカラー複写機の高速化、更には省エネルギー性に伴い、トナーの更なる低温定着性及びオフセット性能が要求されている。又、本発明者等は、この懸濁重合トナー中に低温で溶融するフワックス、通常は樹脂、粉末によるトナー製造方法では製造することが不可能なぐらいフワックス成分を多量に含有させると、通常の複写機では何らかの固く良質な画像を得ることが出来るが、高温の環境に放置すると著しく現像性が低下するという現象が発生することを発見している。

 $[0010]$

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、上記の如き従来の技術の問題点を解決したフルカラーマトナートを提供することにある。即ち、本発明の目的は、画像強度が高く、短縮再現性、ハイライト階調性の優れたフルカラー一面画を提供しうるフルカラーキーキットを提供するものである。又、色再現性に優れたフルカラー一面画を提供するものでも、色再現性に優れたフルカラー一面画を提供し得るフルカラーキーキットを提供するものである。更に、本発明の別の目的は、且つ環境安定性に優れたフルカラーマトナートキーキットを提供するものである。

的は、低温で定着し、離型性に優れ、安定して高い現像性を示す静電荷現像用カラートナーを提供するものである。更に本発明の目的は、定着ローラーにオイル塗付

することなしに定着し、離型性にも優れ、高品質のフルカラー画像を入手することが出来る静電荷現像用カラートナーを提供するものである。

[0011]

【課題を解決するための手段】上記の目的は、下記の本発明の第一の発明

シアントナー、イエロートナー及びブラックトナーを有するフルカラー画像形成用トナーキーツにおいて、該各色トナーの仕舞込量差が 0.5eV 以下であることを特徴とするフルカラートナーキーツであり、本発明の第二の発明は、水なくともバインダー樹脂、着色剤及び離型剤を有し、水性懸濁液中で懸濁重合法により製造された静電荷使用像用カラートナーにおいて、バインダー樹脂成分の流動の活性化エネルギー(ΔE)が $30 \sim 45\text{Kcal/mol}$ の範囲内であり、且つ離型剤として、融点(mp)が $50 \sim 110^\circ\text{C}$ 、溶解熱(ΔH)が $40 \sim 60\text{cal/g}$ である低熔点ワックスを $5 \sim 50\text{wt}\%$ 含有し、且つ有機溶剤及び/又は重合性単体含有量が 1000ppm 以下であることを特徴とする静電荷使用像用カラートナーであ

【0012】
【本発明者らは、上記低劣技術の問題点を解決すべく鋭意研究の結果、フルラータナーの仕事関数に着目し、マゼンタナー、シアータナー、イエローナー及びブラクタナーの各色ビタナーの仕事関数差が、0.5 eV以下であるフルラータナーキットを使用すれば、いかなる環境においても、色再現性に優れたフルカラー画像を生成し得ることを見出し、本発明の第一の発明を完成した。】

を完成した。又、フルカレートナーが熱重合合法によつて直接得られた実質的球形粒子であれば、更に、本發明の目的を達成させるための手段として好ましくこれを見出した。更に、本發明の目的として、上記の熱重合合法ナナーが熔点30℃～110℃の低熔点ワックスを5～50wt%含有し、且つ有機溶剤及び/又は重合性単量体含有量を1000ppm以下とすることが有効であることを見出した。又、本發明者らは、上記従来技術の低熔点ワックスを多量に含有させた場合の静電帯電現象用カラートナーの有する問題点を解決すべく鋭意研究の結果、バインダー樹脂組成の流動性、活性化エネルギー、 ΔH が30～45Kcal/molの範囲であり、且つ電阻性として、熔点60cal/gである低熔点ワックスを使用すれば、低導で定着し、親油性に優れた定着時に定着層への電阻利の改善を必要としない、安定して現れ、導電性を示す静電帯電現象用カラートナーが得られることを見出した。本發明の第2の発明を完成した。

【0013】
【好ましい実施態様】次に、本発明の第一の発明のフル

カラーネーターキーンについて、好ましい真顔顔模を扱っては本発明を詳述する。前述した様に、フルカラー画像は、少なくとも色色（ヤセビ、グリーン、イエロー及びブルー）ネーターが個々に現象され得るものである。この、車車性よくフルカラー画像を得るには、4色ネーターの帯電性バランサーが重要な、即ち、各色ネーター帯電安定性が異なる場合、現象度色色、各々色性が異なる現象となる可能性が生じることになる。そこで、本発明者らはフルカラーネーターの仕掛数に注目し、少なくとも2マゼンタネーター、シアントネーター、イエローネーター及びブルーネーターの各色ネーターの仕掛数差が、0.5 eV以下であるフルカラーネーターキーンを用いるすれば、いずれの環境下においても色再現性に優れた画像が得られることと見出し、ここで仕掛数とは、物質に固有な電子のエネルギー位置であり、仕掛数値の物が神経細胞に密着し、関与していると考えられる。

【0014】ここで発明における仕事関数値 (WF) の測定方法について述べる。測定は、理研計器型 A C-C-1 S で行った。図 1 に A C-C-1 S の装置の模式的な構成図を示す。UV 光源は、1000 W のキセノンランプで光線を用いる。単色化された入射光のエネルギー範囲は、3.4 eV から 6.2 eV である。試料から放出された電子は、真空中の磁界を透過し、イオン化した酸化物と低エネルギー電子が電子カウンタにてモニターされる。ここで、光電子放出された電子の光子効率のべき乗が入射光のエネルギーに比例することから、相関性の高い 1 乗則を採用してプロットする。図 2 に示す様になる。そして、図 2 に示されたものが物質固有の仕事関数値として得られる。

【0015】更に本発明者は、フルカラートナーキーンジントを影響重合法により直接得られる実質的球形トナーとすることにより、本発明の目的が更に好ましく達成されることを見出した。これは、トナーが実質的に球形であることを、その一粒子あたりの表面積が最小に近いことから、その凝集の制御が小さいこと、また、流動性に優れ、

【0016】本発明者らはこれまでに、水性媒体中での懸濁重合では、重合が粒子界面から始まり、極性成分中の界面付近に集中し非極性成分は中・部に集まるという性質を利用して、通常の凝集・紛砕に頼るナノ分散方法ではなくては製造不可能な超微細なワックス成分を多量に含有させ、且た懸濁重合トナーを閉鎖し、低湿・低湿が可能であり、且た特定装置時に定着器への模型印刷の適用を必要としないスチレン-アクリル系のビニル重合トナー系の場合、重合開始剤和量を0.5~20重量%とし、開始剤の濃度を0.5~30時間になる様に重合温度を決定すると、大当量定着トナーとして使用可能なトナー組成物を得ることが出来

る。又、この様な設定条件下で重合転化率が90%以上になれば、攪拌を停止してもトナー粒子が合体して餅状

split 10ml/13s

カラム : ULBON HR-1 50mm×0.25mm

昇温 : 50℃ 5min. hold

↓ 10℃/min.

100℃

↓ 20℃/min.

200℃ hold

試料量 : 2μl

標示物質 : トルエン

【0036】本発明の第一の発明のフルカトナーキ
ットに用いられるトナーを製造する際に、各種の特性付
与を目的として添加される添加剤は、トナーに添加した
時の耐久性の点から、トナー粒子の体積平均粒径の1/
10以下の粒径であることが好ましい。この添加剤の粒
径とは、電子顕微鏡におけるトナー粒子の表面観察によ
り求めたその平均粒径を意味する。これら特性付与を目
的とした添加剤としては、例えば、以下のようなものが
用いられる。

【0038】本発明に用いられる離型剤である低融点ワ
ックスの例の一つは、炭球法 (JIS K2531)
による軟化点が50~110℃であり、好ましくは60
~90℃を有するものが望ましい。110℃を超える
と、低融点等の目的を通し難くなり、多量に使用した場
合には造粒が困難となる。又、50℃未満ではトナー中
に保持することが困難になり、トナーのバインダー樹脂
あるいは定着ローラーに散布されている離型剤等と混和
し易くなり、粘着も低くなり過ぎて逆に離型性が低下す
るので好ましくない。上記の様な低融点ワックスの含有
量としては、5wt%以上で定着性への効果があらわれ
使用量の増加に伴って性能の向上が見られるが、50wt
%以上ではトナー中の着色剤の分散不均一、造粒の不
安定化、表面への溶出等の弊害が顕著となり、好ましく
5~50wt%、好ましくは10~40wt%とする。
ある。本発明のトナーを製造する上では、水
中に乳化したりせず、且つトナー内部深く存在させる場
合には、ワックスの濃縮とはなるべく無活性であるが
こと望ましい。

【0039】又、本発明の第二の発明である静電荷現像
用カラートナーを主として特許づける低融点ワックスの
特徴は、融解熱量が40~60cal/gであることに
ある。本発明者らは、下記に詳述するトナーのバインダ
ー樹脂成分の流動の活性化エネルギーが30~45kcal/
molである樹脂に対し、離型剤である低融点ワ
ックスの融解熱量が40~60cal/gの範囲とする
ことにより、離型剤の効果により凝集をより顕著にさせる
ことを見出し、本発明を完成した。ここで活動の活性化
エネルギーとは、下記のAndradeの粘度式から導
き出される活性化エネルギーである。具体的には、下記
の式で示される。

【0040】
【数1】
1~10重量部が用いられ、より好ましくは0.1~5
重量部が用いられる。これら添加剤は、単独で用いて
も、又、複数を併用してもよいが、本発明の4色のフルカ
トナーキットにおいては、各色の比濃度が0.5
eVとなる組み合わせであることを必要とする。

【0037】次に、本発明の第二の発明である静電荷現
像用カラートナーについて説明する。本発明の第二の発
明である静電荷現像用カラートナーは、少なくともバイン
ダー樹脂、着色剤及び離型剤を有し、水性懸濁液中で
懸濁重合法により製造された静電荷現像用カラートナー
において、バインダー樹脂成分の流動の活性化エネル
ギー (ΔE) が30~45Kcal/molの範囲であ
り、且つ離型剤として、融点 (mp) が50~110
℃、融解熱量が40~60cal/gである低
融点ワックスを5~50wt%含有し、且つ有機溶剤及
び/又は重合性単量体含有量が1000ppm以下であ

12
いが、従来の懸濁重合法において公知である、各種の重
合単量体消費促進手段を使用することも出来る。
【0032】例えば、本発明のフルカトナーキット
に使用される懸濁重合トナーの製造方法において採用さ
れる重合単量体消費促進手段としては、重合転化率が9
5%以上に達した時点で20~60℃昇温し、更にによる
粘度の低下及び懸濁重合の開始による重合性単量体の消費
促進がある。この時、高温で分解する重合開始剤を重合
体系に共存させておけば、より効果的に重合性単量体の
消費が行われる。更に、還流を止め、あるいは減圧し
て未反応の重合単量体及び/又は有機溶媒を一部溜去し
て、残留量を1,000ppm以下とすることが生成ト
ナーの凝集防止の点で好ましい。又、水中に保持する代
わりに、例えば、水蒸気を40~50℃にまで冷却しな
がら、水で蒸留されたトナー粒子を通過後の水蒸気に晒
すことによって水中に保持したのと同等の効果を奏しつ
つ、残留量を1,000ppm以下とするも出来る。こ
の他、重合添加剤を上げて重合性単量体を消費する方法
としては、トナーの溶剤となる有機溶媒を重合体系に入
れる。又は、可塑剤をトナーの前プロセス性を悪化
させない適度の量、重合体系に入れる等して重合体系の
粘度を低下させる方法がある。

【0033】反応の重合性単量体及び/又は有機溶剤
を除去する方法としては、トナーバインダー樹脂を溶解
しないが、重合性単量体及び/又は有機溶媒成分を溶解
する高沸点性の有機溶媒で洗浄する方法や、酸やアルカ
リで洗浄する方法、発泡剤や重合体を溶解しない溶媒成
分を重合体系に入れ、得られるトナーを多量化すること
により内部の重合性単量体及び/又は有機溶媒成分の揮
散面積をふやす方法等がある。しかし、トナー構成成分
の溶出、その溶媒の残留性等の問題があり、溶媒の選択が
難しいので、減圧下で重合性単量体及び/又は有機溶媒
成分を揮散させる方法が最も好ましい。以上の様に
して最終的には少量の重合性単量体及び/又は有機溶媒成分
の量を少なくも1000ppm以下、定着時に発生
する重合性単量体及びその反応残基、酸等は溶剤による臭
気を感じにくくする場合には、より望ましくは100ppm
以下とする。

【0034】重合転化率は、懸濁液1gに重合系主剤を
添加し、これをTHF4mlに溶解したのを用い、ガ
スクロマトグラフィーにて以下の条件で内部標準法によ
り測定した。又、残留重合性単量体及び残留有機溶媒量
の定量は、トナー0.2gをTHF4mlに溶解したも
のを、ガスクロマトグラフィーにて以下の条件で内部標
準法により測定した。
【0035】
測定装置 : 島津GC-15A (キヤリリ付)
キヤリリ : N₂ : 2Kg/cm² 50ml/min.

いるので反応温度を変化させても安定性が壊れず、洗
浄も容易でトナーに悪影響を与えないので好ましく使用
することが出来る。こうした無機分散剤の例としては、
硝酸カルシウム、硝酸マグネシウム、硝酸アルミニウ
ム、硝酸亜鉛等の硝酸多価金属塩、炭酸カルシウム、炭
酸バリウム等の炭酸塩、メタ硫酸カルシウム、硫酸カル
シウム、硫酸バリウム等の硫酸塩、水酸化、アルミニウム
等の無機酸化物が挙げられる。

【0039】これらの無機分散剤は、重合性単量体10
0重量部に對して、0.2~20重量部を単位で使用す
るが好ましい。又、無機分散剤を使用すると超微粒子を
製造し難いもののトナーの微細化は容易となる為、
この場合には0.001~0.1重量部の界面活性剤を
併用してもよい。この際に使用される界面活性剤として
は、例えば、ドデシルベンゼン硫酸ナトリウム、テトラ
デシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、
オクタデシル硫酸ナトリウム、オレイン硫酸ナトリウム、ラク
リル硫酸ナトリウム、ステアリン硫酸ナトリウム、ステアリ
ル硫酸ナトリウム等が挙げられる。

【0030】これら無機分散剤を用いる場合には、市販
のものそのまま使用してもよいが、より細かい粒子を
得る為、水系媒体中に無機分散剤粒子を生成させて
用いることも出来る。例えば、炭酸カルシウムの場合、高
速攪拌下、炭酸ナトリウム水溶液と炭酸カルシウム水溶
液とを混合して、不溶性の炭酸カルシウムを生成させ
ることが出来る。より均一で細かい分散が可能となる。こ
の他、同時に水溶性の塩化ナトリウム塩が生成するが、
水系媒体中に水溶性塩が存在すると、重合性単量体の水
への溶解が抑制されて乳化重合による超微細トナーが容
易に生じ難くなるので、より好都合である。しかし、重合反
応が進行している重合性単量体を除去する時には塩
化物で脱塩したほうがよい。尚、無機分散剤は、重合終了
後に、除けるにはアルカリで溶解してほぼ完全に除去す
ることが出来る。

【0031】又、重合工程においては、重合温度は40
℃以上、一般には50~90℃の温度に設定して重合を
行う。この温度範囲で重合を行うと、内部に封じられる
べき離型剤やワックスの量が相分離により析出して、内
包化により完全となる。残存する重合性単量体を消費す
るために、重合反応が進行すれば、反応温度を90~150
℃まで上げることは可能である。上記の条件下では、重
合転化率90%まではほぼ直線的に転化率は上がるが、
トナーが固形化する重合転化率90%以上では重合量の
上昇が鈍り、重合転化率95%以上では非常に遅くな
る。従って、そのまま重合反応を進めて、残留重合性単
量体量を1,000ppm以下となるよう操作してもよ
G. C. 条件

測定装置 : 島津GC-15A (キヤリリ付)
キヤリリ : N₂ : 2Kg/cm² 50ml/min.

$$\Delta E = 230R \frac{d \log \epsilon_r}{d \left(\frac{1}{T} \right)}$$

ここでΔE：流動の活性化エネルギー

R：気体定数

T：温度

at：移動係数

である。

【0041】atは、動的粘弾性測定の際、時間温度換算則に従って、マスターカーブを作成することによって得られる移動係数である。即ち、流動の活性化エネルギーΔEは、 $\log at$ の1/Tに対するプロット（アレニウスプロット）の勾配より算出することが出来る。流動の活性化エネルギーが30Kcal/mol未満の場合には、耐オセツト性が劣化し、45Kcal/molを1を超えると低温度帯性に劣るものとなる。更に、糊型剤の融解熱量が40〜60cal/gの範囲とすることにより、糊型効果がより発揮される。

【0042】又、動的粘弾性の測定は、岩本製作所IR-200型を用い、パラレルプレートを使用し、100〜180℃の温度範囲で周波数分散を測定し、時間-温度換算則に基づき、マスターカーブを作成することにより、移動係数を求めた（この際基準温度を160℃とした）。

【0043】本発明の第二の発明である静電荷現像用カ

ラートナーを製造する際に使用される重合性単量体、着色剤、荷電制御剤等については、本発明の第一の発明のものからラートナーキットに使用されるものと同様のもので好ましく使用される。又、重合の際に使用される重合開始剤、分散安定剤、架橋剤等も本発明の第一の発明のものからラートナーキットに使用されるものと同様のもので好ましく用いられ、重合方法及び重合条件も第一の発明のものからラートナーキットを製造する場合と同様である。

【0044】

【実施例】次に、実施例及び比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。尚、部数はすべて重量部である。実施例1〜実施例3及び比較例1〜比較例3は、本発明の第一の発明のフルガラートナーキットに関するものであり、実施例4〜実施例6及び比較例4〜比較例7は、本発明の第二の発明の静電荷現像用トナーに関するものである。

【0045】実施例1〜実施例3及び比較例1〜比較例3 表1に、実施例1〜3及び比較例1〜3で使用したバインダー樹脂、低融点ワックス、外添剤の種類、製造方法及び残留したモノマー量と、得られたフルガラキット4色の仕草試験結果を示す。

【0046】

【表1】

17	トナー用 結着樹脂	低融点ワックス の種類	ワックス 添加量 (部)	外添剤	製造法	18 残ワックス (ppm)	4色の仕 草試験結果 (eV)
実施例 1	ポリエチレン	PE	2	シリカ (シラン化、フッ素 剤処理)	粉砕	200	0.33
実施例 2	St-BA St-MA-MMA	ポリブタジエン	25	シリカ (シラン化、フッ素 剤処理)	懸濁 重合法	120	0.15
実施例 3	St-2BHA	ポリブタジエン	20	シリカ/TiO ₂	懸濁 重合法	400	0.12
比較例 1	ポリエチレン	PE	3	アルミナ	粉砕	450	0.53
比較例 2	St-BA (DVB)	PE	4	-	粉砕	130	0.64
比較例 3	St-2BHA St-MA	ポリブタジエン	15	シリカ (シラン化、フッ素 剤処理)	懸濁 重合法	1020	0.58

【0047】評価1

実施例1〜実施例3及び比較例1〜比較例3で得られたこれらフルガラキットを用い、CLC500（キヤノン製）改選機を使用し、画出し試験を行った。得られた

30 評価結果を表2に示す。

【0048】
【表2】

【0060】解値2

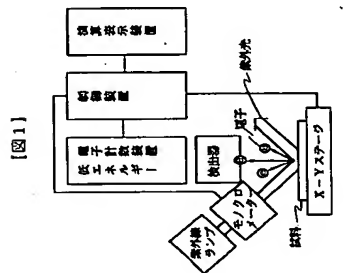
次に、実施例4～実施例6及び比較例4～比較例7で得られた夫々の現像液を用いて市販のカラー複写機（CLC-500 キヤノン）改修機を用いて画下で現像を行った。現像条件は、23℃/65%の湿度下で現像コントラスト320とした。CLC-500の改修機で現像転写させただけの上記画面上の未定着画像を外部加圧機（定着ローラーはアプソン系ソフトウェアとし、付着機のない）に定着させ、定着スピードは20mm/sとした。

*m/sec. とした。この

1906

[表4]

	低温定着性	面オフセット性
実施例 4	○	○
実施例 5	○	○
実施例 6	○	○
比較例 4	○	×
比較例 5	×	○
比較例 6	○	△
比較例 7	△	△



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 5

識別記号

吹箱

一五

384

384

384

技術表示箇所

(72) 發明者 林輝

東京都大田区下野

八、株式会社内
米沢郡六田町上

(72)發明者 稻葉 功二

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 千々

／ン株式会社内

[0062]

【発明の効果】以上説明した様に、本発明の第一の発明のフルカラーターナーキーットを使用すれば、いかなる環境においても、色再現性は優れたフルカラー画像が得られる。又、本発明の第二の発明のフルカラーターナーキーットを使用すれば、画像歪みが無く、細輪郭再現性、ハイライト特性の優れたフルカラー画像が得られる。又、本発明の第三の発明のフルカラーターナーキーットは、低歪み特性に優れ、及び暗部ノセツト性に優れ、且つ環境安定性に優れたものである。以上説明した様に、本発明の第二の発明のフルカラーターナーキーットは、色再現性、ハイライト特性、及び暗部ノセツト性に優れ、且つ環境安定性に優れたものである。以上説明した様に、本発明の第三の発明のフルカラーターナーキーットは、色再現性、ハイライト特性、及び暗部ノセツト性に優れ、且つ環境安定性に優れたものである。

の静電荷発現後使用カラートナーは、低温で定着し、離型性に優れた定着時に定着器への離型剤の塗布を必要とせず。更に、本発明の第二の発明の静電荷発現後使用カラートナーは、安定した高い現像性を示す。また、例えば、低濃度のブックスを多量に含有しているにもかかわらず、高温下に放置しても現像性が劣化することがない。

【図面の簡単な説明】

【図1】仕事関数値の測定に使用されるAC-1Sの装置の構成図である。

【図2】仕事関数値の基本特性を表す図である。